

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **11-192661**(43)Date of publication of application : **21.07.1999**

(51)Int. Cl.

**B29C 55/28**  
**C08J 5/18**  
**// C08L 23/04**  
**B29K 23:00**  
**B29L 7:00**  
**B29L 9:00**

(21)Application number : **10-298291**(71)Applicant : **SUMITOMO CHEM CO LTD**(22)Date of filing : **20.10.1998**(72)Inventor : **SUZUKI YASUAKI**  
**IZEKI MASAKI**

(30)Priority

Priority number : **09288371** Priority date : **21.10.1997** Priority country : **JP****(54) MANUFACTURE OF INFLATION FILM AND FILM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a inflation film and its manufacturing method excellent in low odor characteristics, low taste migration, heat stability, and mechanical properties.

SOLUTION: An inflation film is manufactured by an ion polymerization method. A density is 0.89-0.96 g/cm<sup>3</sup>, and a melting viscosity  $\eta^*$  [170] is from  $0.001 \times 10^4$  to  $3.5 \times 10^4$  poise at 170°C and at a shear rate of 100 rad/sec. An ethylenic polymer or a resin composition containing the ethylenic polymer having a weight ratio (a) (wt.%) of a soluble matter of a cold xylene satisfying an expression:  $a < 4.8 \times 10^4 \times (0.95-d)^3 + 106 \times (0.95-d)^4 + 0.5$ , where (a) represents the weight ratio (wt.%) of the cold xylene-soluble portion, and (d) represents a density (g/cm<sup>2</sup>) of the ethylenic polymer, is processed in a die gap at a melting temperature of 170°C or lower.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacturing method of the tubular blown film characterized by processing the resin constituent which it is manufactured by the ionic polymerization method, and melt viscosity  $\eta^*$  [ in / 0.89 - 0.96 g/cm<sup>3</sup>, 170 degree C and shear rate 100 rad/sec / in density ] [170] is 0.001x10<sup>4</sup> - 3.5x10<sup>4</sup>poise, and contains the ethylene system polymer or this ethylene system polymer with which the weight rate  $a$  of a cold xylene fusible part (% of the weight) fills the following formula (1) with the melting temperature of 170 degrees C or less about a die gap.

$a < 4.8 \times 10^4 \times (0.95 - d)^3 + 106 \times (0.95 - d)^4 + 0.5$  Formula (1)

(( $a$  is the weight rate (% of the weight) of the cold xylene fusible part of an ethylene system polymer.) In the above-mentioned formula (1),  $d$  is the density (g/cm<sup>3</sup>) of an ethylene system polymer.)

[Claim 2] The manufacturing method of the tubular blown film according to claim 1 in which the resin constituent containing an ethylene system polymer or this ethylene system polymer does not contain the antioxidant.

[Claim 3] The manufacturing method of the tubular blown film according to claim 1 which is what is manufactured under the existence of a catalyst whose ethylene system polymer contains the transition-metals compound which has the basis which has a cyclopentadiene form anion skeleton.

[Claim 4] The tubular blown film characterized by being obtained according to a manufacturing method according to claim 1 to 3.

[Claim 5] The multilayer tubular blown film characterized by including further at least the layer of the tubular blown film obtained according to a manufacturing method according to claim 1 to 4.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacturing method of the tubular blown film which processes the resin constituent containing a specific ethylene system polymer or this ethylene system polymer at low temperature, a tubular blown film, and a multilayer tubular blown film.

[0002]

[Description of the Prior Art] Many ethylene system polymers to wrapping are used. As for such an ethylene system polymer, mechanical properties, such as rigidity and an impact strength, are required. As the method of on-the-strength improvement of the film for packing by the tubular film process, the technology processed at low temperature from the temperature of the usual inflation processing is indicated, for example using the specific die gap (JP,6-9863,B, JP,6-9864,B).

[0003] However, since processing with low melting temperature produces the load of a finishing machine, and the rise of power consumption with a viscosity rise of a resin, this technology is not desirable. Although reducing the molecular weight of a resin and raising a fluidity is indicated in order to reduce the melt viscosity of a resin and to acquire good processability, in the high-pressure-process low density polyethylene currently indicated or a straight chain-like low density polyethylene, the intensity of the film obtained by the fall of molecular weight falls remarkably, and it is hard to say that the level which a mechanical strength can satisfy practical is reached.

[0004] Moreover, it is known in recent years that the ethylene system polymer manufactured by an ethylene system polymer with few weight rates of a cold xylene fusible part, for example, the catalyst containing the transition-metals compound which has the basis which has a cyclopentadiene form anion frame, i.e., a metallocene system polymerization catalyst, shows the outstanding mechanical property. However, the ethylene system polymer manufactured by such metallocene system polymerization catalyst has troubles, such as fish eye generating at the time of the film fabricating operation based on poor thermal stability, in order that the torque at the time of processing may generally tend to receive shearing generation of heat highly.

[0005] On the other hand, quality nature, such as low odor nature and low taste nature, has come to be strongly required of the food-grade wrapping for which many ethylene system polymers are used.

[0006] However, it is hard to say that the film which fabricated the existing ethylene system polymer by the conventional processing method, and was obtained has odor nature and taste nature in sufficient level. It is thought that the taste which generally shifts to the odor and food of the film for packing manufactured using an ethylene system polymer is generated since the fused ethylene system polymer is smothered and pyrolyzed by the inflation-molding method when carrying out film fabrication. Moreover, the additive to ethylene system polymers, such as an antioxidant and lubricant, is also mentioned as one of the causes of aggravation of an odor or the taste. It had added for the purpose generated on a film at the time of processing, such as a fish eye and blocking prevention of a film, and these additives had indispensable addition in the Prior art.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the tubular blown film excellent in low odor nature, low taste translatability, thermal stability, and the mechanical property, and its manufacturing method.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of having continued research wholeheartedly about the method of processing the resin constituent containing an ethylene system polymer or its ethylene system polymer, and manufacturing a tubular blown film, this invention person etc. finds out that the method of processing the resin constituent containing a specific ethylene system polymer or this ethylene system polymer with the melting temperature of 170 degrees C or less about a die gap and its film attain the purpose of this invention, and came to complete this invention.

[0009] this invention is manufactured by the ionic polymerization method. density Namely, 0.89 - 0.96 g/cm<sup>3</sup>, 170 degree C, Melt viscosity  $\eta^*$  [170] in shear rate 100 rad/sec is 0.001x10<sup>4</sup> - 3.5x10<sup>4</sup>poise. And the weight rate a of a cold xylene fusible part (% of the weight) is the manufacturing method of the tubular blown film characterized by processing the resin constituent containing the ethylene system polymer or this ethylene system polymer which fills the following formula (1) with the melting temperature of 170 degrees C or less about a die gap.

$a < 4.8 \times 10^4 \times (0.95 - d)^3 + 106 \times (0.95 - d)^4 + 0.5$  Formula (1)

((a is the weight rate (% of the weight) of the cold xylene fusible part of an ethylene system polymer.) In the above-mentioned formula (1), d is the density (g/cm<sup>3</sup>) of an ethylene system polymer.)

Moreover, this invention is a tubular blown film characterized by being obtained according to the above-mentioned

manufacturing method. Furthermore, it is the multilayer tubular blown film characterized by including further at least the layer of the tubular blown film obtained according to the above-mentioned manufacturing method. Hereafter, this invention is explained in detail.

[0010]

[Embodiments of the Invention] The ethylene system polymer used by this invention is manufactured by the ionic polymerization method, and melt viscosity  $\eta^*$  [ in / 0.89 - 0.96 g/cm<sup>3</sup>, 170 degree C and shear rate 100 rad/sec / in density ] [170] is  $0.001 \times 10^4$  -  $3.5 \times 10^4$  poise, and the weight rate  $a$  of a cold xylene fusible part (% of the weight) is the ethylene system polymer which fills the following formula (1).

$a < 4.8 \times 10^4 \times (0.95 - d)^3 + 106 \times (0.95 - d)^4 + 0.5$  Formula (1)

(( $a$  is the weight rate (% of the weight) of the cold xylene fusible part of an ethylene system polymer.) In the above-mentioned formula (1),  $d$  is the density (g/cm<sup>3</sup>) of an ethylene system polymer.)

[0011] The ethylene system polymer used by this invention is a copolymer of the homopolymer of the ethylene manufactured by the ionic polymerization method, ethylene, and the alpha olefin of at least one sort of carbon numbers 3-20 or the diolefin of carbon numbers 4-20. \*\*\*\*\* [ except the homopolymer of ethylene ], an ethylene-alpha olefin copolymer, an ethylene-diolefin copolymer, and an ethylene-alpha olefin-diolefin copolymer are mentioned, for example. As the above-mentioned copolymerization component used by this invention, a propylene, butene-1, a pentene-1, a hexene-1, a heptene-1, an octene-1, a nonene-1, decene-1, hexa decene-1, ray KOSEN-1, the 4-methyl-pentene-1, the 4-methyl-hexene-1, a vinyl cyclohexane, a vinyl cyclohexene, styrene, norbornene, a butadiene, 1, 5-hexadiene, an isoprene, etc. are mentioned, The content of a copolymerization component is usually 0.05 - 50 % of the weight.

[0012] The ionic polymerization method in this invention is a polymerization method including coordination polymerization or the so-called anionic polymerization, and the so-called cationic polymerization, and a radical polymerization is excepted. Therefore, the low density polyethylene (high pressure process LDPE) and ethylene vinylacetate copolymer by which the ethylene system polymer as used in the field of this invention is manufactured by the high-pressure radical polymerization method are excepted. For a low reason, its intensity is not desirable even if the high pressure process LDPE manufactured by the high-pressure radical polymerization method applies the manufacturing method of this invention. As an ionic polymerization method, coordination polymerization is desirable. As a metal component contained in the catalyst used for coordination polymerization, the transition metals of titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, chromium, nickel, palladium, or a lanthanide series train are mentioned, for example.

[0013] As for the ethylene system polymer used by this invention, what is manufactured under existence of the catalyst containing these transition metals, especially the catalyst containing the transition-metals compound which has the basis which has a cyclopentadiene form anion skeleton is desirable. This transition-metals compound is the so-called metallocene system compound, and is usually general formula  $MLaX_n$ -a ( $M$  is the 4th group of the periodic table of an element, or the transition-metals atom of a lanthanide series train among a formula.).  $L$  is a basis containing the basis or hetero atom which has a cyclopentadiene form anion skeleton, and at least one is a basis which has a cyclopentadiene form anion skeleton. Two or more  $L$  may be constructing the bridge mutually.  $X$  is a halogen atom, hydrogen, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20.  $n$  -- the valence of a transition-metals atom -- expressing --  $a$  --  $0 < a \leq n$  -- it is an integer it is expressed and independent -- or two or more kinds can be combined and it can use Furthermore, you may use this catalyst for this metallocene system compound combining the particle-like support containing organic polymer support, such as olefin polymers, such as inorganic support of ionicity compounds, such as an organoaluminium compound containing an alumoxane compound and/or trityl borate, and anilinium borate, and/or SiO<sub>2</sub>, and aluminum2O3 grade, ethylene, and styrene.

[0014] the ethylene system polymer used by this invention -- density -- 0.89 - 0.96 g/cm<sup>3</sup> -- desirable -- 0.895 - 0.935 g/cm<sup>3</sup> -- it is 0.895 - 0.930 g/cm<sup>3</sup> still more preferably Since the bubble stability at the time of fabrication of a tubular blown film is bad and the impact strength of a tubular blown film falls preferably when larger than 0.96 g/cm<sup>3</sup> when density is less than three 0.89 g/cm<sup>3</sup>, it is not desirable. The density as used in the field of this invention means what was measured by the method specified to JIS K 6760-1981.

[0015] moreover, melt viscosity  $\eta^*$  [ in / 170 degrees C and shear rate 100 rad/sec / in the ethylene system polymer used by this invention ] [170] --  $0.001 \times 10^4$  -  $3.5 \times 10^4$  poise -- desirable --  $0.05 \times 10^4$  -  $2.5 \times 10^4$  poise -- more -- desirable --  $0.1 \times 10^4$  -  $2.0 \times 10^4$  poise -- they are  $0.5 \times 10^4$  -  $2.0 \times 10^4$  poise most preferably Since the load of a finishing machine increases when the above-mentioned melt viscosity is larger than  $3.5 \times 10^4$ , when smaller than  $0.001 \times 10^4$ , the bubble stability at the time of tubular-blown-film fabrication is bad preferably, and since the impact strength of a processing film falls, it is not desirable.

[0016] Melt viscosity  $\eta^*$  [170] in 170 degrees C and shear rate 100 rad/sec as used in the field of this invention means the value which measured on condition that the following and was acquired.

(1) equipment: -- Reometrics made from Reometrics Mechanical Spectrometer RMS-800 (2) geometry: -- a parallel plate, the diameter of 25mm, and plate interval: 1.5-2mm (3) strain: 5% (4) frequency: 100 rad/sec (5) temperature: 170 degree C [0017]

Furthermore, the ethylene system polymers used by this invention are that with which the weight rate  $a$  of a cold xylene fusible part (% of the weight) fills a formula (1), the thing which fills a formula (2) preferably, and a thing which fills a formula (3) more preferably. When the weight rate  $a$  of a cold xylene fusible part (% of the weight) does not fill a formula (1), the mechanical strength of a tubular blown film falls, and since the reduction effect of an odor is small, it is not desirable.

$< 4.8 \times 10^4 \times (0.95 - d)^3 + 106 \times (0.95 - d)^4 + 0.5$  Formula (1)

$< 4.8 \times 10^4 \times (0.95 - d)^3 + 106 \times (0.95 - d)^4 + 0.3$  Formula (2)

$< 4.8 \times 10^4 \times (0.95 - d)^3$  Formula (3)

((a is the weight rate (% of the weight) of the cold xylene fusible part of an ethylene system polymer.) In the above-mentioned formula (1), d is the density (g/cm<sup>3</sup>) of an ethylene system polymer.)

The cold xylene fusible part as used in the field of this invention means what is measured by U.S. code of federal regulations and the method specified to Section 175.1520 of Food and Drugs Administration.

[0018] Moreover, the ethylene system polymer used by this invention is good also as a resin constituent which contains the resin of various others this ethylene system polymer and if needed, olefin system resins, such as a low density elastomer for improving the high density polyethylene for improving the target high-pressure-process low density polyethylene and rigidity for melting tension or transparency improvement and an impact strength as other resins, for example, etc. mention -- having -- these components -- one sort -- or two or more kinds can be combined and it can use The rate of a compounding ratio is 70 % of the weight or more more preferably at least 50% of the weight about this ethylene system polymer.

[0019] Film fabrication of the resin constituent containing the ethylene system polymer or this ethylene system polymer used by this invention is carried out by the so-called inflation method rolled round to a taking over reel at a fixed taking over speed, extruding a melting object from an annular dice, blowing the air of fixed capacity, expanding it inside, and air-cooling using a blower from an outside further.

[0020] this invention is characterized by processing preferably 170 degrees C or less of 150 degrees C or less of 135 degrees C or less of resin constituents containing this ethylene system polymer or this ethylene system polymer with the melting temperature of 125 degrees C or less about a die gap. If melting temperature exceeds 170 degrees C, the bubble stability at the time of tubular-blown-film fabrication is bad, and since the odor and the taste of a tubular blown film get worse, it is not desirable. A resin is extruded from an extruder and the melting temperature in the die gap as used in the field of this invention means the temperature of the melting resin of at least one point between [ from a part for the direct anterior part of a dice entrance ] immediately after a dice outlet. In addition, as for the minimum of the melting temperature in a die gap, it is desirable that it is higher than the solidification temperature of the resin constituent containing this ethylene system polymer or this ethylene system polymer. Solidification temperature here means the temperature which a part of this fused ethylene system polymer crystallizes, and it changes with cooling conditions, shear conditions, etc. There is highest crystallization temperature as an index of solidification temperature. After the highest crystallization temperature puts 10mg of samples in an aluminum pan and holds them for 2 minutes at 150 degrees C using the differential scan type calorimeter DSC-7 type equipment by PerkinElmer, Inc., it says the highest thing among the crystallization peak temperature measured by lowering the temperature to 40 degrees C by part for 5-degree-C/. Generally the solidification temperature at the time of melting extruding is an about ten-degree low from abundance from the highest crystallization temperature.

[0021] A working temperature does not need to make an antioxidant contain for a low reason, or the resin constituent containing the ethylene system polymer or this ethylene system polymer used by this invention may make the antioxidant more than a kind contain for antioxidizing. In this invention, when making an antioxidant contain, a content can be cut down to the conventional content. The odor and the taste after film processing are so good that there are few contents of an antioxidant, and the content of an antioxidant is 0.05 or less % of the weight still more preferably 0.1 or less % of the weight more preferably 0.5 or less % of the weight. As for this antioxidant, it is desirable to use combining the primary anti-oxidant which has a phenol skeleton, and the secondary anti-oxidant containing phosphorus compounds etc.

[0022] The tubular blown film manufactured by this invention may be a tubular blown film of a monolayer, and is good also as a multilayer tubular blown film which contains further at least the layer obtained according to the manufacturing method of a tubular blown film. When applying the manufacturing method of this invention to a multilayer tubular blown film, you may apply to manufacture of all layers and may apply to the manufacture of at least one layer in a multilayer film. When applying the manufacturing method of this invention to at least one layer of a multilayer film, it can be easily processed using a stack die etc. Although it is desirable to apply to an internal surface or an outside-surface layer when applying the manufacturing method of this invention to at least one layer in a multilayer film, you may apply to an internal layer from a front face. Moreover, you may use the monolayer or multilayer film manufactured in this way for base materials, such as other polymer films, as a lamination original fabric for carrying out dry-laminate processing.

[0023]

[Effect of the Invention] As stated above, according to this invention, the manufacturing method of low odor nature, low taste translatability, the tubular blown film that was specifically [ thermal resistance and ] excellent in the mechanical property, and this film can be offered. Moreover, since this invention is processed at low temperature, there are conventionally than the amount using an antioxidant, or they can offer the tubular blown film which is not used at all and its manufacturing method. [ few ] Furthermore, since it has the above outstanding properties, the tubular blown film of this invention is suitable for wrapping, especially food-grade wrapping, etc.

[0024]

[Example] Next, although this invention is explained based on an example, this invention is not limited to these examples at all.

[0025] The evaluation method etc. was carried out as follows.

(1) The melting resin temperature in a dice outlet was measured with the thermocouple, extruding an ethylene system polymer by the working temperature in a die gap which carried out a melting temperature setup.

(2) The odor sample film (30 micrometers, 700cm<sup>2</sup>) was put into the 1l. wide mouth glass bottle, it cooled after heating in 1-hour oven at 80 degrees C, and the organoleptic test performed odor comparison. The example 6 of comparison was made blank, \*\* and the weak thing were made into O and the very weak thing was made [ what has an odor stronger than a blank ] into O for x and the equivalent thing.

(3) It flooded with the 1l. wide mouth glass bottle of 500 cc of water into which it went, the taste sample film (30 micrometers, 1200cm<sup>2</sup>) was cooled after heating in 1-hour oven at 50 degrees C, and the organoleptic test performed taste comparison. The example 6 of comparison was made blank, x and the equivalent thing were made into \*\* and the weak thing was made into O for what has the taste stronger than a blank.

(4) Falling weight impact strength ASTM It is based on the method specified to D1709.

(5) The current value of the extruder taken to extrude a current-value melting resin was measured. As for this value being high, it is desirable that it is usually below 6A that it is usually below 50A in the extruder which meant that an extrusion load was high and was used in examples 1-3 and the examples 1-6 of comparison in the extruder used in the example 4 and the example 7 of comparison again.

(6) The fish eye which can be checked by fish eye viewing made \*\* and five or less things O for more [ 200cm ] things than five per two (an example 4, example 7 of comparison).

[0026] preparation metallocene system PE1: of the ethylene system polymer of a metallocene system catalyst -- Japan -- SUMIKASENE which is gaseous-phase method metallocene system ethylene-hexene -1 made from EBORYU copolymer FV402 (density =0.915 g/cm<sup>3</sup> [ 3 ], 10 MI=g [ 4g / ], minutes) was used.

metallocene system PE2: -- Japan -- SUMIKASENE which is gaseous-phase method metallocene system ethylene-hexene -1 made from EBORYU copolymer FV403 (density =0.919g/cm<sup>3</sup>, 10 MI=g [ 4g / ], minutes) was used.

metallocene system PE3: -- Japan -- SUMIKASENE which is gaseous-phase method metallocene system ethylene-hexene -1 made from EBORYU copolymer FV404 (density =0.928g/cm<sup>3</sup>, 10 MI=g [ 4g / ], minutes) was used.

After making Methylalumoxane PMAO act on the silica particle calcinated at metallocene system PE4:700 degree C in toluene, screw (normal butylcyclopentadienyl) zirconium dichloride was made to act continuously, and the solid-state catalyst component was obtained. Ethylene was made to act on this solid-state catalyst component and triisobutylaluminum in butane, precuring was performed, and the precuring catalyst was acquired.

This precuring catalyst and triisobutylaluminum were made to act on the mixed gas of ethylene, butene-1, and hydrogen with continuous system fluid bed vapor-phase-polymerization equipment, and ethylene-butene-1 copolymer powder was obtained.

[0027] Preparation Ziegler-Natta-system PE1 of the ethylene system polymer of a Ziegler-Natta catalyst: Neo ZEKKUSU 3510 made from the Mitsui petrochemistry was used. Ziegler-Natta-system PE2: After making tetrabutoxytitanium and a tetrapod ethoxy silane act on a porosity styrene-divinylbenzene copolymer particle in toluene, butyl magnesium chloride was made to act continuously and the solid-state component was obtained. The butyl ether and the titanium tetrachloride were made to act on the solid-state component which the diisobutyl phthalate was made to act on this solid-state component in toluene furthermore, and was obtained further, and the solid-state catalyst component was obtained. Ethylene was made to act on this solid-state catalyst component and a triethylaluminum in butane, precuring was performed, and the precuring catalyst was acquired. This precuring catalyst and triethylaluminum were made to act on the mixed gas of ethylene and a hexene -1 with continuous system fluid bed vapor-phase-polymerization equipment, and ethylene-hexene -1 copolymer was obtained. The ratio of concentration of ethylene and a hexene -1 adjusted the density of ethylene-hexene -1 copolymer, the hydrogen concentration to introduce adjusted molecular weight, and the ethylene system polymer of the Ziegler-Natta catalyst shown in Table 1 was obtained, respectively. In this way, it is Tiba Special Tee Chemicals IRUGA NOx 1076 to the obtained polymer. 620 ppm, Tiba Special Tee Chemicals IRUGA force 168 1000 ppm and 1000 ppm of calcium stearates were added, and the melting knockout was performed, and it cut after water cooling and pelletized.

the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make manufactured by the high-pressure-process LDPE high-pressure radical polymerization method -- SUMIKASEN L716H were used

[0028] The tubular blown film was manufactured under the processing conditions further shown in Table 1 and the following using the ethylene system polymer shown in one to examples 1-3 and example of comparison 6 table 1.

(1) equipment: -- Placo K-40R inflation finishing-machine (2) setting temperature: -- it was set as the temperature which showed the extrusion cylinder and the dice to the column of the working temperature of Table 1

(3) Die : the result which evaluated the film obtained 125mmphi and amount of gap:2mm(4) extrusion:23 kg/hr (5) film thickness:30-micrometer (6) blow-up-ratio:1.8 is collectively shown in Table 1.

[0029] The tubular blown film was manufactured under the processing conditions further shown in Table 2 and the following using the ethylene system polymer shown in example 4 and example of comparison 7 table 2.

(1) Equipment: VS20 inflation finishing-machine (2) made from Tanabe Plastics Machine setting temperature: It was set as the temperature which showed the extrusion cylinder and the dice to the column of the setting temperature of Table 2.

(3) Die : the result which evaluated the film obtained 30mmphi and amount of gap:2mm(4) extrusion:360 g/hr (5) film thickness:20-micrometer (6) blow-up-ratio:1.8 is collectively shown in Table 2.

[0030] The result of an example and the example of comparison showed the following thing. When the weight rate of a cold xylene fusible part carries out [ melt viscosity  $\eta^*$  [170] ] film processing of the ethylene system polymer whose weight rate of a cold xylene fusible part is 0.8wt(s)% by density 0.928 g/cm<sup>3</sup> 1.0wt(s)% by 1.6x10<sup>4</sup>poise, density 0.915, and 0.919 g/cm<sup>3</sup> at a working temperature (120 degrees C and 130 degrees C) (examples 1-3), It is satisfactory to the extrusion torque at the time of these film processings, and the film with an impact strength it is low and remarkable, and a high odor and the high taste was obtained. On the other hand, when the same resin was processed at the temperature to which the melting temperature in a die gap exceeds 170 degrees C (examples 1 and 2 of comparison), the level of an odor and the taste got worse.

[0031] When film processing was carried out with melting temperature with a die gap of 170 degrees C or more using the ethylene system polymer with which are not satisfied of a formula (1) and which carried out the polymerization by Ziegler-Natta

catalyst (example 3 of comparison), an odor and the taste were bad and the low film of an impact strength was obtained. Moreover, when the weight rate of a cold xylene fusible part carried out film processing with melting temperature with a die gap of 170 degrees C or more using the ethylene system polymer which carried out the polymerization by Ziegler-Natta catalyst exceeding 8wt(s)% (example 4 of comparison), an odor and the taste were bad and the low film of an impact strength was obtained. It becomes [ for elevation of the melt viscosity at the time of processing / the load of a pan finishing machine ] still larger in this case and is not desirable although improvement in a certain amount of impact strength can be desired by making molecular weight high. When film processing of the high pressure process LDPE which does not satisfy a formula (1) was carried out with melting temperature with a die gap of 170 degrees C or more (example 5 of comparison), an odor and the taste were bad and the low film of an impact strength was obtained. When film processing of the high pressure process LDPE was carried out by the 120-degree C working temperature (example 6 of comparison), although a part of odor and taste were improved, compared with Ziegler-Natta catalyst of the almost same density, or the polyethylene of a metallocene catalyst system, the low film was obtained for the impact strength.

[0032] When melt viscosity  $\eta^*$  [170] carried out film processing of the antioxidant by the 200-degree C working temperature, without adding at all the ethylene system polymer whose weight rate of a cold xylene fusible part is 0.5wt(s)% by 3 2.5x10<sup>4</sup>poise and the density of 0.919g/cm (example 7 of comparison), the fish eye occurred mostly and the level of an odor and the taste were still very worse. On the other hand, when film processing of the same resin was carried out by the 150-degree C working temperature (example 4), the fish eye was not generated and an odor and the taste were good.

[0033]

[Table 1]

	エチレン系重合体の特性				加工条件			フィルムの性能	
	触媒系	熔融粘度 $\eta^*$ [170] (poise)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	冷可溶部 (wt%)	最高結晶化 温度 (°C)	加工温度 (°C)	ゲル化 処理温度 (°C)	電流値 (A)	臭気 味覚 落下衝撃強度
実施例 1	ジチル系 PE 2	$1.6 \times 10^4$	0.919	1.0	113	130	137	46	○ 1030
実施例 2	" PE 1	$1.6 \times 10^4$	0.915	1.0	111	120	127	45	○ >3700
実施例 3	" PE 3	$1.6 \times 10^4$	0.925	0.8	117	130	134	45	○ 390
比較例 1	ジチル系 PE 2	$1.6 \times 10^4$	0.919	1.0	113	180	185	30	△ 1510
比較例 2	" PE 1	$1.6 \times 10^4$	0.915	1.0	111	170	185	30	△ >3700
比較例 3	ジチル系 PE 1	$2.1 \times 10^4$	0.935	0.8	117	170	176	48	× 180
比較例 4	" PE 2	$2.6 \times 10^4$	0.920	8	117	180	185	25	× 220
比較例 5	LDPE	$0.4 \times 10^4$	0.920	3.5	99	170	175	29	× 90
比較例 6	"	$0.4 \times 10^4$	0.920	3.5	99	120	126	38	△ 100

[0034]

[Table 2]

	エチレン系重合体の特性					加工条件		フィルムの性能		
	融粘度 $\eta^*$ [170] (Poise)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	冷却/可溶 部 (wt%)	最高結晶化 温度 (°C)	加工温度 (°C)	溶解温度 (°C)	電流値	臭気	味覚	透過率 強度 (%)
触媒系										
実施例 4	2.5×10 <sup>4</sup>	0.919	0.5	103	150	154	3.2	○	△	270
比較例 7	2.5×10 <sup>4</sup>	0.919	0.5	103	200	202	3.1	×	×	270
										△

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-192661

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
B 2 9 C 55/28		B 2 9 C 55/28
C 0 8 J 5/18	C E S	C 0 8 J 5/18 C E S
// C 0 8 L 23/04		C 0 8 L 23/04
B 2 9 K 23:00		
B 2 9 L 7:00		

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-298291	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成10年(1998)10月20日	(72) 発明者	鈴木 靖朗 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-288371	(72) 発明者	井関 優樹 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(32) 優先日	平9(1997)10月21日	(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 インフレーションフィルムの製造法とフィルム

(57) 【要約】

【課題】 低臭気性、低味覚移行性、熱安定性及び機械的性質に優れたインフレーションフィルム、及びその製造法を提供する。

【解決手段】 イオン重合法により製造され、密度が0.89~0.96g/cm<sup>3</sup>、170℃、剪断速度100rad/secにおける溶融粘度 $\eta^*$  [170]が0.0

$$a < 4.8 \times 10^4 \times (0.95-d)^3 + 10^6 \times (0.95-d)^4 + 0.5 \quad \text{式(1)}$$

(上記式(1)において、aはエチレン系重合体の冷キシレン可溶部の重量割合(重量%)、dはエチレン系重合

01×10<sup>4</sup>~3.5×10<sup>4</sup>poiseであり、かつ冷キシレン可溶部の重量割合a(重量%)が下記式(1)を満たすエチレン系重合体または該エチレン系重合体含有する樹脂組成物をダイギャップにて170℃以下の溶融温度で加工することを特徴とするインフレーションフィルムの製造法及びそのフィルム。

体の密度(g/cm<sup>3</sup>)である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】イオン重合法により製造され、密度が0.89～0.96g/cm<sup>3</sup>、170℃、剪断速度100rad/secにおける熔融粘度 $\eta^*$  [170]が0.001×10<sup>4</sup>～3.5×10<sup>4</sup>poiseであり、かつ冷キシ\*

$$a < 4.8 \times 10^4 \times (0.95-d)^3 + 10^6 \times (0.95-d)^4 + 0.5 \quad \text{式(1)}$$

(上記式(1)において、aはエチレン系重合体の冷キシレン可溶部の重量割合(重量%)、dはエチレン系重合体の密度(g/cm<sup>3</sup>)である。)

【請求項2】エチレン系重合体または該エチレン系重合体を含む樹脂組成物が酸化防止剤を含有していない請求項1記載のインフレーションフィルムの製造法。

【請求項3】エチレン系重合体が、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を有する遷移金属化合物を含む触媒の存在下に製造されるものである請求項1記載のインフレーションフィルムの製造法。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の製造法により得られることを特徴とするインフレーションフィルム。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の製造法により得られるインフレーションフィルムの層を少なくとも一層含むことを特徴とする多層インフレーションフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のエチレン系重合体または該エチレン系重合体を含む樹脂組成物を低温で加工するインフレーションフィルムの製造法、インフレーションフィルム及び多層インフレーションフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】エチレン系重合体は包装材料に多く用いられている。このようなエチレン系重合体は、例えば剛性、衝撃強度などの機械的性質が要求される。インフレーション法による包装用フィルムの強度改良の方法としては、例えば特定のダイギャップを用いて、通常のインフレーション加工の温度より低温で加工する技術が開示されている(特公平6-9863号公報、特公平6-9864号公報)。

【0003】しかし、この技術は低い熔融温度での加工が樹脂の粘度上昇を伴い、加工機の負荷や消費電力の上昇を生ずるため好ましくない。樹脂の熔融粘度を低減させ良好な加工性を得るために、樹脂の分子量を低下させて流動性を向上させることが開示されているが、開示されている高圧法低密度ポリエチレンや直鎖状低密度ポリエチレンでは、分子量の低下により得られるフィルムの強度が著しく低下してしまい、機械的強度が実用的に満足できるレベルに達しているとはいえない。

【0004】また、近年、冷キシレン可溶部の重量割合の少ないエチレン系重合体、例えばシクロペンタジエン※50

\*レン可溶部の重量割合a(重量%)が下記式(1)を満たすエチレン系重合体または該エチレン系重合体を含む樹脂組成物をダイギャップにて170℃以下の熔融温度で加工することを特徴とするインフレーションフィルムの製造法。

※形アニオン骨格を有する基を有する遷移金属化合物を含む触媒、すなわちメタロセン系重合触媒により製造されたエチレン系重合体は、優れた機械的性質を示すことが知られている。しかし、このようなメタロセン系重合触媒により製造されたエチレン系重合体は、一般に加工時のトルクが高く剪断発熱を受け易いため、熱安定性不良に基づくフィルム成形加工時のフィッシュアイ発生などの問題点を持っている。

【0005】一方、エチレン系重合体が多く用いられる食品用包装材料には、低臭気性、低味覚性などの高品質性が強く要求されるようになってきた。

【0006】しかし、既存のエチレン系重合体を従来の加工法で成形して得られたフィルムは、臭気性、味覚性が十分なレベルにあるとはいえない。一般に、エチレン系重合体を使用して製造される包装用フィルムの臭気や食品に移行する味覚は、インフレーション成形法にてフィルム成形する場合、熔融したエチレン系重合体が空気酸化され、また熱分解されるために発生すると考えられる。また、臭気や味覚の悪化の原因の一つとして、酸化防止剤や滑剤などのエチレン系重合体への添加物も挙げられる。これらの添加剤は、加工時にフィルムに発生するフィッシュアイやフィルムのブロッキング防止等の目的に添加しており、従来の技術では、添加が必須のものであった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低臭気性、低味覚移行性、熱安定性及び機械的性質に優れたインフレーションフィルム、及びその製造法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、エチレン系重合体またはそのエチレン系重合体を含む樹脂組成物を加工してインフレーションフィルムを製造する方法について鋭意研究を続けてきた結果、特定のエチレン系重合体または該エチレン系重合体を含む樹脂組成物をダイギャップにて170℃以下の熔融温度で加工する方法及びそのフィルムが本発明の目的を達することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】すなわち、本発明は、イオン重合法により製造され、密度が0.89～0.96g/cm<sup>3</sup>、170℃、剪断速度100rad/secにおける熔融粘度 $\eta^*$  [170]が0.001×10<sup>4</sup>～3.5×10<sup>4</sup>poiseであり、かつ冷キシレン可溶部の重量割合a(重量%)が下記式(1)を満たすエチレン系重合体または該

エチレン系重合体を含む樹脂組成物をダイギャップにて170℃以下の熔融温度で加工することを特徴とする\*

$$a < 4.8 \times 10^4 \times (0.95-d)^3 + 10^6 \times (0.95-d)^4 + 0.5 \quad \text{式(1)}$$

(上記式(1)において、aはエチレン系重合体の冷キシレン可溶部の重量割合(重量%)、dはエチレン系重合体の密度(g/cm<sup>3</sup>)である。)

また、本発明は、上記の製造法により得られることを特徴とするインフレーションフィルムである。さらに、上記の製造法により得られるインフレーションフィルムの層を少なくとも一層含むことを特徴とする多層インフレーションフィルムである。以下、本発明を詳細に説明する。

※

$$a < 4.8 \times 10^4 \times (0.95-d)^3 + 10^6 \times (0.95-d)^4 + 0.5 \quad \text{式(1)}$$

(上記式(1)において、aはエチレン系重合体の冷キシレン可溶部の重量割合(重量%)、dはエチレン系重合体の密度(g/cm<sup>3</sup>)である。)

【0011】本発明で使用するエチレン系重合体は、イオン重合法により製造されるエチレンの単独重合体、エチレンと、少なくとも1種の炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、または炭素数4～20のジオレフィンとの共重合体である。エチレンの単独重合体以外としては、例えばエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン-ジオレフィン共重合体及びエチレン- $\alpha$ -オレフィン-ジオレフィン共重合体が挙げられる。本発明で用いられる上記共重合成分としては、例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ヘキサデセン-1、エイコセン-1、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、ノルボルネン、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、イソブレン等が挙げられる。共重合成分の含有量は、通常0.05～50重量%である。

【0012】本発明におけるイオン重合法とは、いわゆる配位重合あるいはアニオン重合やカチオン重合を含む重合法であり、ラジカル重合は除外される。従って、本発明でいうエチレン系重合体は、高圧ラジカル重合法によって製造される低密度ポリエチレン(高圧法LDPE)やエチレン-酢酸ビニル共重合体は除外される。高圧ラジカル重合法によって製造される高圧法LDPE等は、本発明の製造法を適用しても強度が低いので好ましくない。イオン重合法としては、配位重合が好ましい。配位重合に用いる触媒に含まれる金属成分としては、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロム、ニッケル、パラジウム又はランタナイド系列の遷移金属が挙げられる。

【0013】本発明で使用するエチレン系重合体は、該遷移金属を含む触媒、特にシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を有する遷移金属化合物を含む触媒の存在下に製造されるものが好ましい。該遷移金属化合物★50

\* インフレーションフィルムの製造法である。

※【0010】

【発明の実施の形態】本発明で使用するエチレン系重合体は、イオン重合法により製造され、密度が0.89～0.96g/cm<sup>3</sup>、170℃、剪断速度100rad/secにおける熔融粘度 $\eta^*$ [170]が0.001×10<sup>4</sup>～3.5×10<sup>4</sup>poiseであり、かつ冷キシレン可溶部の重量割合a(重量%)が下記式(1)を満たすエチレン系重合体である。

★物はいわゆるメタロセン系化合物であり、通常、一般式MLaX<sub>n</sub>-a(式中、Mは元素の周期率表の第4族又はランタナイド系列の遷移金属原子である。Lはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基又はヘテロ原子を含む基であり、少なくとも一つはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。複数のLは互いに架橋していてもよい。Xはハロゲン原子、水素又は炭素数1～20の炭化水素基である。nは遷移金属原子の原子価を表し、aは0<a≤nなる整数である。)で表され、単独または2種類以上組み合わせ用いることができる。さらに、該触媒はこのメタロセン系化合物に、アルモキサン化合物を含む有機アルミニウム化合物、及び/またはトリチルボレート、アニリニウムボレート等のイオン性化合物、及び/またはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の無機担体、エチレン、スチレン等のオレフィン重合体等の有機ポリマー担体を含む粒子状担体を組み合わせ用いてもよい。

【0014】本発明で使用するエチレン系重合体は、密度が0.89～0.96g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.895～0.935g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.895～0.930g/cm<sup>3</sup>である。密度が0.89g/cm<sup>3</sup>未満の場合、インフレーションフィルムの成形時におけるバブル安定性が悪いので好ましくなく、0.96g/cm<sup>3</sup>より大きい場合、インフレーションフィルムの衝撃強度が低下するため好ましくない。本発明でいう密度とは、JISK6760-1981に規定された方法により測定されたものをいう。

【0015】また、本発明で使用するエチレン系重合体は、170℃、剪断速度100rad/secにおける熔融粘度 $\eta^*$ [170]が0.001×10<sup>4</sup>～3.5×10<sup>4</sup>poise、好ましくは0.05×10<sup>4</sup>～2.5×10<sup>4</sup>poise、より好ましくは0.1×10<sup>4</sup>～2.0×10<sup>4</sup>poise、最も好ましくは0.5×10<sup>4</sup>～2.0×10<sup>4</sup>poiseである。上記熔融粘度が3.5×10<sup>4</sup>より大きい場合、加工機の負荷が増大するため好ましくなく、0.001×10<sup>4</sup>より小さい場合は、インフレーションフィルム成形時のバブル安定

性が悪く、また加工フィルムの衝撃強度が低下するため好ましくない。

【0016】本発明でいう170℃、剪断速度100rad/secにおける熔融粘度 $\eta^*$ 〔170〕とは、下記の条件で測定して得られた値をいう。

(1) 装置: Reometrics社製 Reometrics Mechanical Spectrometer RMS-800

(2) ジオメトリ: パラレルプレート、直径25mm、プレート間隔: 1.5~2mm

$$a < 4.8 \times 10^4 \times (0.95-d)^3 + 10^6 \times (0.95-d)^4 + 0.5 \quad \text{式(1)}$$

$$a < 4.8 \times 10^4 \times (0.95-d)^3 + 10^6 \times (0.95-d)^4 + 0.3 \quad \text{式(2)}$$

$$a < 4.8 \times 10^4 \times (0.95-d)^3 \quad \text{式(3)}$$

(上記式(1)において、aはエチレン系重合体の冷キシレン可溶部の重量割合(重量%)、dはエチレン系重合体の密度(g/cm<sup>3</sup>)である。)

本発明でいう冷キシレン可溶部とは米国のcode of federal regulations, Food and Drugs Administrationの§ 175.1520に規定された方法で測定されるものをいう。

【0018】また、本発明で使用されるエチレン系重合体は、該エチレン系重合体と必要に応じて種々のその他の樹脂を含有する樹脂組成物としてもよい。その他の樹脂としては、例えば、熔融張力や透明性改良を目的の高圧法低密度ポリエチレン、剛性を改良するための高密度ポリエチレン、衝撃強度を改良するための低密度エラストマーなどのオレフィン系樹脂等が挙げられ、これらの成分を1種または2種類以上組み合わせることができる。配合比率は、該エチレン系重合体を少なくとも50重量%、より好ましくは70重量%以上である。

【0019】本発明で使用されるエチレン系重合体または該エチレン系重合体を含有する樹脂組成物は、溶融体を環状ダイスから押し出し、内部に一定容量の空気を吹き込んで膨張させ、さらに外側からブローを用いて空気冷却しながら、一定の引取速度で引取巻取機に巻取る、いわゆるインフレーション加工法によってフィルム成形される。

【0020】本発明は、該エチレン系重合体または該エチレン系重合体を含有する樹脂組成物をダイギャップで170℃以下、好ましくは150℃以下、より好ましくは135℃以下、最も好ましくは125℃以下の熔融温度で加工することを特徴とする。熔融温度が170℃を越えると、インフレーションフィルム成形時におけるバブル安定性が悪く、インフレーションフィルムの臭気や味覚が悪化するため好ましくない。本発明でいうダイギャップでの熔融温度とは、樹脂が押出機から押出されてダイス入り口の直前部分から、ダイス出口直後までの間の少なくとも一点の熔融樹脂の温度をいう。なお、ダイギャップでの熔融温度の下限は、該エチレン系重合体または該エチレン系重合体を含有する樹脂組成物の固化温度より高いことが好ましい。ここでいう固化温度とは、※50

\* (3) ストレイン: 5%

(4) 周波数: 100rad/sec

(5) 温度: 170℃

【0017】さらに、本発明で使用されるエチレン系重合体は、冷キシレン可溶部の重量割合a(重量%)が式

(1)を満たすもの、好ましくは式(2)を満たすもの、より好ましくは式(3)を満たすものである。冷キシレン可溶部の重量割合a(重量%)が式(1)を満たさない場合、インフレーションフィルムの機械強度が低下し、臭気の低減効果が小さいため好ましくない。

\* 10

※熔融した該エチレン系重合体の一部が結晶化する温度をいい、冷却条件やせん断条件等によって異なる。固化温度の指標としては、最高結晶化温度がある。最高結晶化温度は、パーキンエルマー社製の示差走査型熱量計DSC-7型装置を用い、試料10mgをアルミパンに詰めて150℃で2分間保持した後に5℃/分で40℃まで降温することによって測定される結晶化ピーク温度のうち最も高いものをいう。熔融押し出し加工時の固化温度は、一般に最高結晶化温度よりも数度から十数度低い。

【0021】本発明で使用されるエチレン系重合体または該エチレン系重合体を含有する樹脂組成物は、加工温度が低いと酸化防止剤を含有させなくてもよいし、または酸化防止のために一種以上の酸化防止剤を含有させてもよい。本発明では、酸化防止剤を含有させる場合、従来の含有量に対して含有量を削減することができる。フィルム加工後の臭気や味覚は、酸化防止剤の含有量が少ないほど良好であり、酸化防止剤の含有量は好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下、さらに好ましくは0.05重量%以下である。この酸化防止剤は、フェノール骨格を有する一次抗酸化剤とリン化合物などを含む二次抗酸化剤を組み合わせることができることが好ましい。

【0022】本発明で製造されるインフレーションフィルムは、単層のインフレーションフィルムであってもよいし、インフレーションフィルムの製造法により得られた層を少なくとも一層含む多層インフレーションフィルムとしてもよい。本発明の製造法を多層インフレーションフィルムに適用する場合、すべての層の製造に適用してもよいし、多層フィルム中の最低一層の製造に適用してもよい。本発明の製造法を多層フィルム中の最低一層に適用する場合、スタックダイ等を用いて容易に加工することができる。本発明の製造法を多層フィルムの中の最低一層に適用する場合、内表面または外表面層に適用することが好ましいが、表面より内部の層に適用してもよい。また、こうして製造された単層または多層フィルムを、他のポリマーフィルム等の基材に、ドライラミネート加工するためのラミ原反として用いてもよい。

## 【0023】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、低臭気性、低味覚移行性、耐熱性及び特異的に機械的性質に優れたインフレーションフィルム及び該フィルムの製造法が提供できる。また、本発明は低温で加工されるため酸化防止剤を従来用いる量よりも少ないか、全く用いないインフレーションフィルム及びその製造法が提供できる。さらに、本発明のインフレーションフィルムは、上記のような優れた特性を有するために包装材料、特に食品用包装材料等に好適である。

## 【0024】

【実施例】次に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

## 【0025】評価方法等は下記のとおりとした。

## (1) ダイギャップでの熔融温度

設定した加工温度でエチレン系重合体を押し出しながらダイス出口における熔融樹脂温度を熱電対で測定した。

## (2) 臭気

試料フィルム(30 $\mu$ m、700cm<sup>2</sup>)を1リットル広口ガラス瓶に入れ、80℃で1時間オープン中で加熱後冷却し、臭気比較を官能検査で行った。比較例6をブランクとして、臭気がブランクより強いものを×、同等のものを△、弱いものを○、極めて弱いものを◎とした。

## (3) 味覚

試料フィルム(30 $\mu$ m、1200cm<sup>2</sup>)を水500ccの入った1リットル広口ガラス瓶に浸漬して50℃で1時間オープン中で加熱後冷却し、味覚比較を官能検査で行った。比較例6をブランクとして、味覚がブランクより強いものを×、同等のものを△、弱いものを○とした。

## (4) 落錘衝撃強度

ASTM D1709に規定された方法による。

## (5) 電流値

熔融樹脂を押出すのに要する押出機の電流値を測定した。この値が高いことは押出し負荷が高いことを意味し、実施例1～3、比較例1～6で用いた押出機では、通常50A以下であることが、また、実施例4、比較例7で用いた押出機では、通常6A以下であることが好ましい。

## (6) フィッシュアイ

目視にて確認できるフィッシュアイが200cm<sup>2</sup>当たり5個より多いものを△、5個以下のものを○とした(実施例4、比較例7)。

## 【0026】メタロセン系触媒のエチレン系重合体の準備

メタロセン系PE1：日本エボリユー社製気相法メタロセン系エチレン-ヘキセン-1共重合体であるスミカセンE FV402(密度=0.915g/cm<sup>3</sup>、MI=4g/10分)を用いた。

メタロセン系PE2：日本エボリユー社製気相法メタロ

セン系エチレン-ヘキセン-1共重合体であるスミカセンE FV403(密度=0.919g/cm<sup>3</sup>、MI=4g/10分)を用いた。

メタロセン系PE3：日本エボリユー社製気相法メタロセン系エチレン-ヘキセン-1共重合体であるスミカセンE FV404(密度=0.928g/cm<sup>3</sup>、MI=4g/10分)を用いた。

メタロセン系PE4：700℃で焼成したシリカ粒子にメチルアルモキサンPMAOをトルエン中で作用させた後に続けてビス(ノルマルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを作用させて固体触媒成分を得た。該固体触媒成分とトリイソブチルアルミニウムにブタン中でエチレンを作用させて予備重合を行い、予備重合触媒を得た。

連続式流動床気相重合装置でエチレンとブテン-1と水素の混合ガスにこの予備重合触媒とトリイソブチルアルミニウムを作用させ、エチレン-ブテン-1共重合体パウダーを得た。

## 【0027】チグラ-ナッタ系触媒のエチレン系重合体の準備

チグラ-ナッタ系PE1：三井石油化学製ネオゼックス3510を用いた。チグラ-ナッタ系PE2：多孔質スチレン-ジビニルベンゼン共重合体粒子にテトラブトキシチタンとテトラエトキシシランをトルエン中で作用させた後に続けてブチルマグネシウムクロライドを作用させて固体成分を得た。さらに該固体成分にトルエン中でフタル酸ジイソブチルを作用させて得られた固体成分に、さらにブチルエーテルと四塩化チタンを作用させて固体触媒成分を得た。該固体触媒成分とトリエチルアルミニウムにブタン中でエチレンを作用させて予備重合を行い予備重合触媒を得た。連続式流動床気相重合装置でエチレンとヘキセン-1の混合ガスにこの予備重合触媒とトリエチルアルミニウムを作用させ、エチレン-ヘキセン-1共重合体を得た。エチレン-ヘキセン-1共重合体の密度は、エチレンとヘキセン-1の濃度比によって調整し、分子量は導入する水素濃度によって調整し、表1に示すチグラ-ナッタ系触媒のエチレン系重合体をそれぞれ得た。こうして得た重合体にチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製イルガノックス1076 620ppm、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製イルガフォス168 1000ppm、ステアリン酸カルシウム1000ppmを添加し、熔融押し出しを行い、水冷後カッティングしてペレット化した。

## 高圧法LDPE

高圧ラジカル重合法によって製造された住友化学工業(株)製スミカセンL716Hを使用した。

## 【0028】実施例1～3、比較例1～6

表1に示すエチレン系重合体を用い、さらに表1及び下記に示す加工条件下で、インフレーションフィルムを製造した。

- (1) 装置: プラコー社製K-40Rインフレ加工機  
 (2) 設定温度: 押出しシリンダーおよびダイスを表1の加工温度の欄に示した温度に設定した。  
 (3) ダイ: 125mmφ、ギャップ: 2mm  
 (4) 押出し量: 23kg/hr  
 (5) フィルム厚み: 30μm  
 (6) ブローアップ比: 1.8

得られたフィルムを評価した結果を表1に併せて示す。

【0029】実施例4、比較例7

表2に示すエチレン系重合体を用い、さらに表2及び下記に示す加工条件下で、インフレーションフィルムを製造した。

- (1) 装置: 田辺プラスチック機械(株)製VS20インフレ加工機  
 (2) 設定温度: 押出しシリンダーおよびダイスを表2の設定温度の欄に示した温度に設定した。  
 (3) ダイ: 30mmφ、ギャップ: 2mm  
 (4) 押出し量: 360g/hr  
 (5) フィルム厚み: 20μm  
 (6) ブローアップ比: 1.8

得られたフィルムを評価した結果を表2に併せて示す。

【0030】実施例及び比較例の結果から次のことが判った。溶融粘度 $\eta^*$  [170] が $1.6 \times 10^4$  poise、密度0.915および0.919g/cm<sup>3</sup>で冷キシレン可溶部の重量割合が1.0wt%、密度0.928g/cm<sup>3</sup>で冷キシレン可溶部の重量割合が0.8wt%のエチレン系重合体を、120℃、130℃の加工温度でフィルム加工した場合(実施例1~3)、これらのフィルム加工時の押出しトルクに問題はなく、臭気および味覚が低くかつ衝撃強度が著しく高いフィルムが得られた。一方、同じ樹脂をダイギャップでの溶融温度が170℃を超える温度で加工した場合(比較例1、2)、臭気・味覚のレベルは悪化した。

【0031】式(1)を満足しない、チーグラナッタ触媒で重合したエチレン系重合体を用いて170℃以上のダイギャップでの溶融温度でフィルム加工した場合(比較例3)、臭気および味覚が悪く、衝撃強度の低いフィルムが得られた。また、冷キシレン可溶部の重量割合が8wt%を超えるチーグラナッタ触媒で重合したエチレン系重合体を用いて170℃以上のダイギャップでの溶融温度でフィルム加工した場合(比較例4)、臭気および味覚が悪く、衝撃強度の低いフィルムが得られた。分子量を高くすることによって、ある程度の衝撃強度の向上が望めるが、この場合、加工時の溶融粘度の上昇のためさら加工機の負荷がさらに大きくなって好ましくない。式(1)を満足しない高圧法LDPEを170℃以上のダイギャップでの溶融温度でフィルム加工した場合(比較例5)、臭気および味覚が悪く、衝撃強度の低いフィルムが得られた。高圧法LDPEを120℃の加工温度でフィルム加工した場合(比較例6)、臭気および味覚は一部改良されたがほぼ同じ密度のチグラナ

ッタ触媒やメタロセン触媒系のポリエチレンにくらべ衝撃強度が低いフィルムが得られた。

【0032】溶融粘度 $\eta^*$  [170] が $2.5 \times 10^4$  poise、密度0.919g/cm<sup>3</sup>で冷キシレン可溶部の重量割合が0.5wt%のエチレン系重合体を、酸化防止剤を全く添加せずに200℃の加工温度でフィルム加工した場合(比較例7)、フィッシュアイが多く発生し、さらに臭気および味覚のレベルは極めて悪いものであった。一方、同じ樹脂を150℃の加工温度でフィルム加工した場合(実施例4)、フィッシュアイは発生せず、かつ臭気および味覚は良好であった。

【0033】

【表1】

	触媒系	エチレン系重合体の特性			加工条件			フィルムの性能		
		溶融粘度 $\eta^*$ [170]	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	冷キシレン可溶部 (wt%)	最高結晶化温度 (°C)	加工温度 (°C)	押出し量 (g/hr)	電圧 (V)	臭気	味覚
実施例1	チーグラナッタ触媒系PE2	$1.8 \times 10^4$	0.919	1.0	113	130	137	46	◎	○
実施例2	"	$1.6 \times 10^4$	0.915	1.0	111	120	127	45	◎	○
実施例3	"	$1.8 \times 10^4$	0.925	0.8	117	130	134	45	◎	○
比較例1	チーグラナッタ触媒系PE2	$1.6 \times 10^4$	0.919	1.0	113	180	185	30	△	△
比較例2	"	$1.6 \times 10^4$	0.915	1.0	111	170	185	30	○	△
比較例3	チーグラナッタ触媒系PE1	$2.1 \times 10^4$	0.935	0.8	117	170	176	48	×	×
比較例4	"	$2.6 \times 10^4$	0.920	8	117	180	185	25	×	×
比較例5	LDPE	$6.4 \times 10^4$	0.920	3.5	99	170	175	29	×	×
比較例6	"	$0.4 \times 10^4$	0.920	3.5	99	120	126	38	△	△

【0034】

【表2】

	エチレン系重合体の特性					加工条件			フィルムの性能			
	触媒系	熔融粘度 $\eta^*$ [170] (Poise)	密度 ( $g/cm^3$ )	冷たい/可溶 部 (wt%)	最高結晶化 温度 ( $^{\circ}C$ )	加工温度 ( $^{\circ}C$ )	溶解温度 ( $^{\circ}C$ )	電流値 (A)	臭気	味覚	落錐衝撃 強度 (g)	フィジカル
実施例4	チタニウム系PE4	$2.5 \times 10^4$	0.919	0.5	103	150	154	3.2	○	△	270	○
比較例7	PE4	$2.5 \times 10^4$	0.919	0.5	103	200	202	3.1	×	×	270	△

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
B29L 9:00

識別記号

F I